ÜBER DIE

ACETONOXALSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VON

ERNST THEOBALD

AUS SAARBRÜCKEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1892.

ÜBER DIE

ACETONOXALSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VON

ERNST THEOBALD

AUS SAARBRÜCKEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1892.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0112

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. L. Claisen, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Professor Dr. A. von Baeyer für das Wohlwollen und das Interesse, das er meinen Studien stets geschenkt hat, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Claisen und Stylos[1]) haben gezeigt, dass Aceton und Oxaläther sich bei Gegenwart von alkoholischem Natriumäthylat zu dem Natriumsalz des Acetonoxalesters[2])

$$CH^3 — CO — CHNa — CO — COOC^2H^5$$

oder

$$CH^3 — CO — CH = C(oNa) — COOC^2H^5$$

verbinden. Aus diesem Salze kann man durch Mineralsäuren den Äther selbst

$$CH^3 — CO — CH^2 — CO — COOC^2H^5$$

in Freiheit setzen.

Verhalten und Umsetzungen dieses Äthers sind teils schon von Claisen und Stylos, teils auch von Claisen und Tingle[3]) studirt worden. Keinem der genannten Chemiker war es indes gelungen, aus dem Äther durch Verseifung die freie Acetonoxalsäure

$$CH^3 — CO — CH^2 — CO — COOH$$

darzustellen. Der Acetonoxaläther schien sich also in dieser Hinsicht anders zu verhalten als der Acetophenon-

---

[1]) Ber. XX. 2188.

[2]) Claisen und Stylos haben den Äther zuerst als Acetbrenztraubensäureäther bezeichnet. Die später adoptirte Bezeichnung Acetonoxaläther dürfte wohl vorzuziehen sein, da der Äther sich nicht blos leicht aus Aceton und Oxaläther bildet, sondern auch leicht wieder in diese Komponenten zerfällt.

[3]) Dissertation von Tingle. 1889.

oxaläther $C^6H^5 - CO - CH^2 - CO - CO^2C^2H^5$, aus welchem Claisen und Beyer[1]) leicht die freie Säure gewinnen konnten. Im Gegensatz hierzu geht, nach den Beobachtungen von Stylos und Tingle, der Acetonoxaläther unter verschiedenen Bedingungen in eine schön krystallisirende Säure über, welche die empirische Formel $C^3H^4O^2$ besitzt. Anfangs wurde ihr die Molekularformel $C^9H^{12}O^6$ gegeben und ihre Entstehung so erklärt, dass sich zwei Moleküle Acetonoxalsäure $CH^3 - CO - CH^2 - CO - COOH = C^5H^6O^4$ unter Abspaltung von einem Moleküle CO^2 mit einander verbinden:

$$2\,C^5H^6O^4 - CO^2 = C^9H^{12}O^6.$$

Später machte aber Tingle noch auf eine andere Möglichkeit aufmerksam: dass die Säure nämlich die vervierfachte Formel $C^{12}H^{16}O^8$ besitzen könne. Sie würde dann aus zwei Molekülen Acetonoxaläther ohne Abgabe von CO^2, aber unter Abspaltung eines Moleküls Alkohol entstanden sein:

$$2\,C^7H^{10}O^4 - C^2H^5.OH + H^2O = C^{12}H^{16}O^8.$$

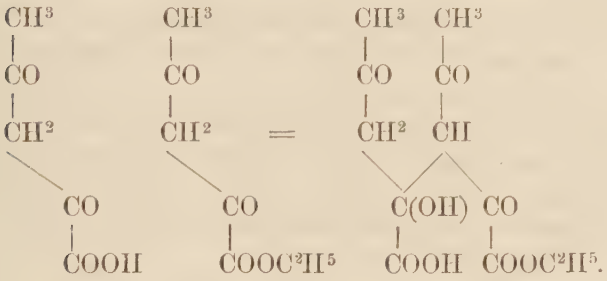
Beim Äthyläther ist nicht wohl zu entscheiden, ob die eine oder die andere Auffassung richtig ist, da beide Säuren eben die gleiche prozentische Zusammensetzung besitzen. Wohl aber beim Acetonoxalmethyläther, da hier, je nachdem der Vorgang in der einen oder anderen Weise verläuft, entweder dieselbe Säure $C^9H^{12}O^6$ entstehen muss, wie aus dem Äthyläther oder aber eine andere Säure $C^{11}H^{14}O^8$.

Tingle hat nun zwar schon gezeigt, dass thatsächlich aus dem Methyläther eine andere Säure entsteht wie aus dem Äthyläther. Um aber diesen theoretisch nicht unwichtigen Punkt ganz sicher zu stellen, habe ich den betreffenden Teil der Tingle'schen Arbeit nochmals wiederholt und seine Angaben durchaus bestätigt gefunden.

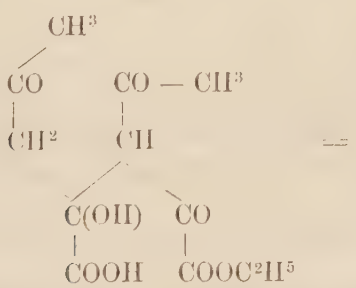
[1]) Ber. XX. 2181.

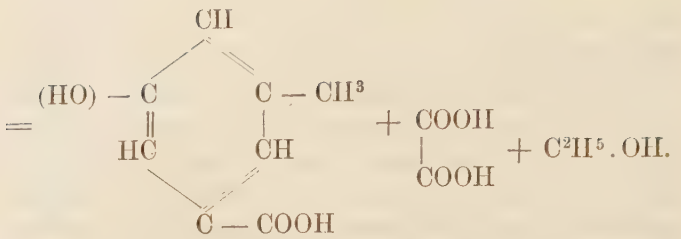
Die Analyse der Säure stimmte scharf auf die Formel $C^{11}H^{14}O^8$.

Eine erwünschte Bestätigung hierfür lieferte, während ich noch mit dieser Untersuchung beschäftigt war, eine Arbeit, welche Herr Lash Miller über die Säure aus dem Äthyläther ausführte. Diese Säure muss nach dem Gesagten die Formel $C^{12}H^{16}O^8$ besitzen und ihre Bildung kann nicht wohl anders gedeutet werden, als dass sich ein Molekül Acetonoxaläther mit einem Molekül Acetonoxalsäure in folgender Weise vereinigt:



Miller zeigte nun, dass letztere Säure beim Kochen mit Barytwasser in Oxalsäure und eine neue Säure $C^9H^8O^3$ zerfällt, welche nichts anderes ist als symmetrische Oxytoluylsäure. Die Bildung dieser letzteren ist nach folgendem Schema leicht verständlich:





Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir schliesslich doch gelungen, die Bildung dieser komplizirteren Säure zu vermeiden und die Acetonoxalsäure selbst zu gewinnen. Man kann sie aus dem Äther auf mehrfache Weise erhalten:

1. durch Erwärmen desselben mit konzentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, wobei allerdings die Ausbeute eine geringe ist und
2. durch Stehenlassen des Natriumacetonoxaläthers mit der berechneten Menge Normal-Kalilauge in der Kälte. Letzteres Verfahren gibt recht befriedigende Resultate; jedenfalls bildet sich dabei das basische Dinatriumsalz der Säure

$$CH^3 - CO - CH(Na) - CO - COONa$$

oder

$$CH^3 - CO - CH = C(ONa) - COONa$$

aus welchem man dann durch Zusatz von Salzsäure und Ausäthern die freie Säure abscheiden kann. Nach dem bekannten Ceresole'schen Verfahren, durch einfaches Stehenlassen von Natriumacetonoxaläther mit Wasser (ohne Zusatz überschüssiger Natronlauge), kann die Säure nicht erhalten werden; es entsteht dann ausschliesslich das Natriumsalz der oben erwähnten komplizirteren Säure $C^{12}H^{16}O^8$.

Auch auf die Weise habe ich die Acetonoxalsäure erhalten können, dass ich den Natrium-Acetonoxaläther in absolutem Alkohol löste, Natriumäthylat zufügte [1]) (wobei

[1]) Auf solche Weise wurde von Claisen und Brömme die Verseifung des Acetophenonoxaläthers bewerkstelligt.

die Mischung zu einem Brei erstarrte) und dann auf dem Wasserbade zur Trockene eindampfte. Der hinterbleibende Rückstand, wohl aus der additionellen Verbindung

$$CH^3 - CO - CH(Na) - CO - C\begin{matrix}\diagup OC^2H^5 \\ -OC^2H^5 \\ \diagdown ONa\end{matrix}$$

bestehend, gab auf Zufügen von Wasser, Übersäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther eine ziemliche Menge Acetonoxalsäure, doch nicht so reichlich wie das zweite Verfahren, das für die Darstellung der Säure das geeignetste sein dürfte.

Die Eigenschaften der Acetonoxalsäure sind aus der im speziellen Teile dieser Abhandlung gegebenen Beschreibung ersichtlich. Hier mag nur bemerkt werden, dass die Säure eine schön krystallisirende, in Wasser leicht lösliche, bei 55—63° schmelzende Verbindung darstellt, welche beim Erwärmen mit Alkalien leicht in Aceton und oxalsaure Salze gespalten wird. Beim Erhitzen für sich wird sie grösstenteils zerstört, ein kleinerer Teil destilliert indes unzersetzt über, namentlich wenn die Destillation unter vermindertem Drucke ausgeführt wird. Die neutralen Salze

$$CH^3 - CO - CH^2 - CO - COOMe^1$$

sind gut charakterisirte Verbindungen und namentlich zeichnen sich das Silbersalz und das Baryumsalz durch Krystallisationsvermögen und relative Beständigkeit aus. Bemerkenswert ist das Verhalten der Alkalisalze gegen Essigsäureanhydrid, welches denselben Wasser entzieht und sie in prächtig gefärbte Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung $C^5H^3O^3Me^1$ verwandelt. Ich werde weiter unten noch auf diese Verbindungen zurückkommen.

Charakteristisch für die Acetonoxalsäure, wie überhaupt für alle Ketonoxalsäuren, ist die intensive dunkelviolette Färbung, welche sie mit Eisenvitriol liefert und

die ganz verschieden ist von der dunkelgelbroten Färbung, welche durch Eisenchlorid erzeugt wird. Die einfachen 1.3 Di-Ketone und die Ketonsäuren vom Typus der Acetessigsäure werden durch Eisenvitriol nicht gefärbt. Von den Salzen des Acetonoxaläthers habe ich nochmals das Zinksalz dargestellt und gefunden, dass dasselbe, entgegen den Angaben von Tingle, mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, also die Zusammensetzung $(C^7H^9O^4)^2Zn + 2H^2O$ besitzt. Für das Zinksalz des Methyläthers konnte ich die entsprechende Formel $(C^6H^7O^4)^2Zn + 2H^2O$ feststellen.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Acetonoxalsäure gegen primäre aromatische Amine, wie Anilin oder Toluidin, indem sie sich mit letzterem schon bei gelindem Erwärmen in wässerig-alkoholischer Lösung zu schön gelb gefärbten und gut krystallisirenden Anilidosäuren, z. B.

$$CH^3 - CO - CH^2 - C(=N - C^6H^5) - COOH$$

verbindet. Dieselbe Verbindung konnte auch durch Einwirkung von Anilin auf Acetonoxaläther erhalten werden; die Mischung scheidet zunächst Krystalle (wohl eines Anilinsalzes des Äthers) ab, die aber bald zergehen, während sich zugleich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Wasser trübt. Der so resultirende Anilidoäther

$$CH^3 - CO - CH^2 - C(=N - C^6H^5) - COOC^2H^5$$

ist selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillirbar; durch Verseifen des Rohproduktes mit Alkalien kann man aber leicht daraus die oben erwähnte Anilidosäure gewinnen. Durch Mineralsäuren werden diese Anilidoverbindungen wieder leicht in ihre Komponenten, Anilin und Acetonoxalsäure, gespalten.

In gleicher Weise wird aus Acetonoxaläther der Äthylamidoacetonoxaläther erhalten, dessen völlige Reinigung mir indessen nicht gelang.

Ein Versuch, von dem Anilidoäther durch weitere Behandlung mit Oxaläther und Natriumäthylat zu einem Derivat der Xanthochelidonsäure

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH^2 - CO - COOC^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - N = C - CO - COOC^2H^5 \end{array}$$

zu gelangen, blieb erfolglos. Claisen[1]) hat seitdem gezeigt, dass Xanthochelidonsäureäther sich direkt aus Acetonoxaläther durch Einwirkung von Natriumäthylat und Oxaläther erhalten lässt:

$$\begin{array}{l} CH^3 + COOC^2H^5 - COOC^2H^5 \\ | \\ CO \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = \\ | \\ CH^2 - CO - COOC^2H^5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH^2 - CO - COOC^2H^5 \\ | \\ = CO \qquad\qquad\qquad\qquad + C^2H^5.OH. \\ | \\ CH^2 - CO - COOC^2H^5 \end{array}$$

Weiterhin habe ich mich mit der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Acetonoxalsäure beschäftigt. Beide verbinden sich leicht und glatt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu Methyl-Isoxazolcarbonsäure:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad HO \\ CH^3 - CO \quad \diagdown \\ \qquad\quad | \qquad\quad NH^2 \\ \qquad CH^2 - CO - COOH \end{array} \qquad = \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\quad / \quad \diagdown \\ CH^3 - C \qquad N \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ \qquad\qquad CH - C - COOH \end{array}$$

Die Zwischenbildung eines Monoxims

$$CH^3 - CO - CH^2 - C(NOH) - COOH$$

---

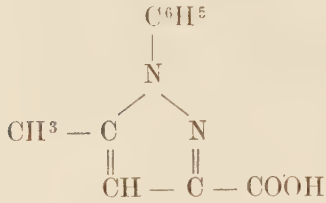
[1]) Ber. XXIV. 111.

oder das Auftreten eines Dioxims

$$CH^3 — C(NOH) — CH^2 — C(NOH) — COOH$$

konnte nicht beobachtet werden; die Reaktion scheint sofort bis zur Bildung der Isoxazolcarbonsäure vorzuschreiten. Die Methyl-Isoxazolcarbonsäure ist schon von Tingle [1]) auf indirektem Wege erhalten worden, indem er den Acetonoxaläther mit Hydroxylamin behandelte und den zunächst entstandenen Äther verseifte.

In analoger Weise liefert Acetonoxalsäure mit Phenylhydrazin die Phenyl-Methyl-Pyrazolcarbonsäure:



$$= C^{11}H^{10}N^2O^2$$

Auch hier konnte ein intermediäres Phenylhydrazon

$$CH^3 — CO — CH^2 — C(=N — NH — C^6H^5) — COOH$$

nicht isolirt werden. Zwar besitzt die Säure, wie sie sich aus der wässerigen Lösung bei der Reaktion abscheidet, die Zusammensetzung eines solchen Hydrazons $C^{11}H^{12}N^2O^3$; beim Trocknen gibt sie aber leicht ein Molekül H^2O ab und verwandelt sich in die wasserfreie Säure $C^{11}H^{10}N^2O^2$. Krystallisirt man letztere aus Wasser um, so geht sie wieder in die erstere wasserhaltige Säure über, ein sicherer Beweis, dass in dem ursprünglichen Produkt $C^{11}H^{12}N^2O^3$ kein Hydrazon, sondern die wasserhaltige Pyrazolcarbonsäure $C^{11}H^{10}N^2O^2 + H^2O$ vorliegt.

Aus dem basischen Natriumsalze der Acetonoxalsäure erhält man mit Diazobenzolchlorid leicht eine Verbindung, die als Benzol-azo-Acetonoxalsäure

[1]) Dissertation von Tingle. 1889.

$$\begin{array}{ccccccccc} CH^3 & - & CO & - & CH & - & CO & - & COOH \\ & & & & | & & & & \\ & & & & N = N - C^6H^5 & & & & \end{array}$$

oder als ein isomeres Phenylhydrazon

$$\begin{array}{ccccccccc} CH^3 & - & CO & - & C & - & CO & - & COOH \\ & & & & \| & & & & \\ & & & & N - NH - C^6H^5 & & & & \end{array}$$

aufgefasst werden kann. Beyer und Claisen[1]) haben nun schon für die Benzolazoverbindungen der 1.3 Di-Ketone und 1.3 Ketoaldehyde wahrscheinlich gemacht, dass dieselben, entgegen der für diese Art von Verbindungen zur Zeit herrschenden Auffassung, keine Hydrazone, sondern wirkliche Azoverbindungen

$$\begin{array}{ccccccc} R & - & CO & - & CH & - & CO - R \\ & & & & | & & \\ & & & & N = N - C^6H^5 & & \end{array}$$

sind. Sie schliessen dies unter anderem aus dem Umstande, dass die gedachten Verbindungen in Alkalien löslich sind. Auch für die von mir aus Acetonoxalsäure dargestellte Verbindung bin ich in der Lage, einen ziemlich sicheren Beweis beibringen zu können, dass dieselbe eine wahre Azoverbindung ist. Sie vereinigt sich nämlich mit Phenylhydrazin direkt und ohne Zwischenbildung eines Hydrazons zu einem Pyrazolabkömmling, was nur möglich ist, wenn man den Körper als eine echte Azoverbindung betrachtet.

$$\begin{array}{ccccccccc} C^6H^5 - NH & & & & \text{———} & & NH^2 & & \\ CH^3 & - & CO & - & CH & - & CO & - & COOH \quad = \\ & & & & | & & & & \\ & & & & N = N - C^6H^5 & & & & \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccccc} & C^6H^5 - - N & & & & & N & & & + 2H^2O \\ & & | & & & & \| & & & \\ = & CH^3 & - & C & = & C & - & C & - COOH & \\ & & & & & | & & & & \\ & & & & & N^2 - C^6H^5 & & & & \end{array}$$

[1]) Ber. XXI. 1697.

Durch Erwärmen mit Alkalien wird die Benzolazo-acetonoxalsäure leicht in Oxalsäure und sogenanntes Benzol-azoaceton

$$CH^3 - CO - CH = N - NH - C^6H^5$$

zerlegt; nach Abspaltung des Oxalsäurerestes findet also Umlagerung der Azoverbindung in die Hydrazonform statt.

Wie sich Benzolazo-acetonoxalsäure mit Phenylhydrazin zu einem Pyrazolderivate verbindet, so sollte man bei Einwirkung von Hydroxylamin die Bildung eines Isoxazolabkömmlings erwarten:

$$CH^3 - CO - \underset{\displaystyle N^2 - C^6H^5}{\overset{\displaystyle OH \text{ ——— } NH^2}{CH}} - CO - COOH \quad =$$

$$= CH^3 - \underset{\displaystyle N^2 - C^6H^5}{\overset{\displaystyle O \text{ ——— } N}{C = C}} - C - COOH \quad + 2\,H^2O$$

Thatsächlich nimmt die Reaktion einen etwas anderen Verlauf; es wird CO^2 abgespalten und das Isoxazol lagert sich gleichzeitig in das isomere Benzolazo-cyanaceton um:

$$CH^3 - \underset{\displaystyle N^2 - C^6H^5}{\overset{\displaystyle O \text{ ——— } N}{C = C}} - CH \quad = \quad CH^3 - CO - \underset{\displaystyle N^2 - C^6H^5}{CH} - CN$$

Beobachtungen ganz ähnlicher Art sind von Claisen und Stock[1]) bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf den Benzoylaldehyd gemacht worden; hier konnte zwar das Isoxazol isolirt werden, welches sich aber als sehr unbeständig erwies und durch Alkalien sofort eine Umlagerung in das isomere Cyanacetophenon erfuhr:

[1]) Ber. XXIV. 130.

$$\begin{array}{l} \quad\;\; O \text{———} N \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; \| \\ C^6H^5 - C = CH - CH \end{array} = C^6H^5 - CO - CH^2 - CN$$

Recht interessante Resultate ergab die Einwirkung wasserentziehender Mittel, speziell von Essigsäureanhydrid, auf die Alkalisalze der Acetonoxalsäure. Schon Claisen [1]) fand, dass beim Kochen von Acetonoxaläther mit Eisessig und Natriumacetat eine prächtig violette Färbung, ganz ähnlich der des Kaliumpermanganats, auftritt. Ich stellte mir die Aufgabe, die Verbindung, deren Entstehung jene Färbung erzeugt, zu isoliren, und das gelang denn auch ziemlich leicht auf folgende Weise:

Man löst Acetonoxalsäure in Essigsäureanhydrid und fügt Natrium- oder Kaliumacetat hinzu. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist das Ganze in eine dunkelviolette Masse verwandelt, deren Färbung durch ein intensiv blauviolettes Kalium- resp. Natriumsalz

$$C^5H^3O^3K \text{ resp. } C^5H^3O^3Na$$

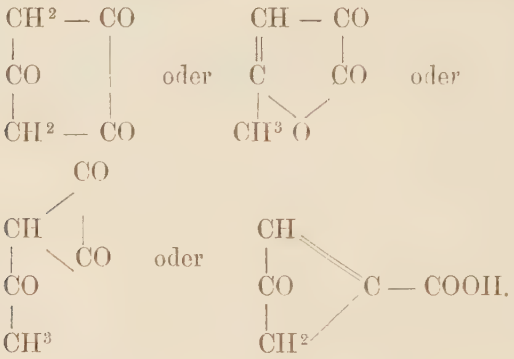
bedingt ist. Diese Salze, die also ein Molekül H^2O weniger enthalten als die acetonoxalsauren Alkalien, können leicht gereinigt werden; durch Wechselzersetzung mit Calcium-, Strontium- und Baryumchlorid, sowie mit salpetersaurem Silber kann man andere (in Wasser schwer lösliche) Salze darstellen, die alle durch grosse Beständigkeit, intensive Färbung und schön krystallinische Beschaffenheit ausgezeichnet sind.

Die Alkalisalze zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Phtaleine; Mineralsäuren bringen die Färbung zum Verschwinden, darauf folgender Zusatz von Alkali stellt sie wieder her, bis auf Zufügen von viel Alkali das Dunkelviolett sich in Hellgelb verwandelt.

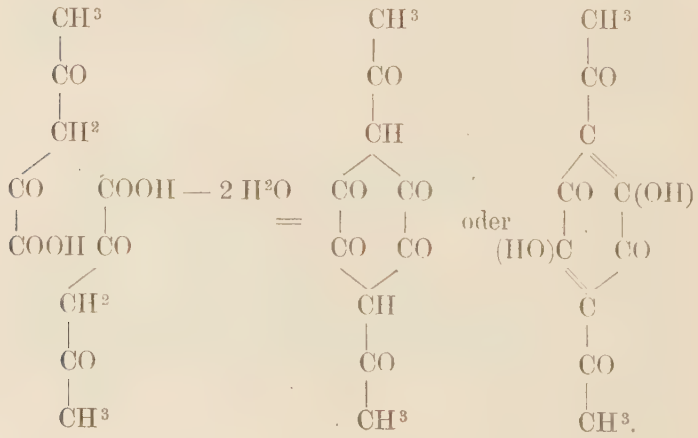
Die diesen Salzen zu Grunde liegende Säure $C^5H^4O^3$ habe ich in reinem Zustande nicht isoliren können; sie scheint ziemlich unbeständig zu sein. Ebenso wenig ist

[1]) Ber. XXI. 1141.

es mir gelungen, Derivate zu erhalten, an denen sich das Molekulargewicht der Säure hätte bestimmen lassen. Es muss also dahingestellt bleiben, ob letztere nach der einfachen Formel $C^5H^4O^3$ oder einem Multiplum derselben $(C^5H^4O^3)^n$ zusammengesetzt ist. Für den ersteren Fall würden etwa folgende Formeln in Betracht kommen:



Keine dieser Formeln gibt aber eine befriedigende Erklärung für das Gefärbtsein der Salze; ich glaube daher eher, dass die neue Verbindung durch eine Kondensation zweier Moleküle Acetonoxalsäure in folgender Weise entstanden ist.



Es läge dann ein Diacetyldioxychinon vor, von dem man nach bekannten Analogien wohl erwarten darf, dass es gefärbte Salze bildet. Für die verdoppelte Formel spricht auch, dass ich aus den Alkalisalzen mit salzsaurem Hydroxylamin einen Körper erhielt, dessen Zusammensetzung annähernd auf die Formel $C^{10}H^{9}O^{6}N$ stimmt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Acetonoxaläthers.

$CH^3 - CO - CH^2 \quad CO - COOC^2H^5$.

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift von Stylos[1]). 60,5 Natrium (1 At.) wurden in der zwanzigfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und zu der durch eine Kältemischung gut abgekühlten Lösung langsam und unter beständigem Rühren eine Mischung von 355 ccm Äthyloxalat und 197 ccm Aceton (Sdp. 56—58°) gegeben.

Nach kurzer Zeit erstarrt die Mischung zu einem dicken Brei des schwefelgelben Natriumsalzes des Acetonoxaläthers:

$$CH^3 - CO - CH = C(ONa) - COOC^2H^5$$

Zur vollständigen Abscheidung des Salzes lässt man 24 Stunden über Schwefelsäure stehen. Nach dieser Zeit presst man das Natriumsalz ab und trocknet es auf Thontellern.

Die Ausbeute an Natriumsalz betrug 420 g. Das feingepulverte Natriumsalz wird portionenweise in die vierfache berechnete Menge 25 % Schwefelsäure eingetragen. Die Zersetzung nimmt man am bequemsten in einer Schüttelflasche vor; über die Schwefelsäure gibt man eine Schicht Äther und schüttelt nach dem Ein-

[1]) Ber. XX. 2188.

tragen einer jeden Portion tüchtig um. Ist alles Salz eingetragen, so hebt man die ätherische Lösung ab und schüttelt die Schwefelsäure noch ungefähr 12 mal mit Äther aus. Die vereinigten Auszüge werden mit Chlorcalcium scharf getrocknet und dann der Äther abdestillirt. Der Rückstand wird im Vakuum fractionirt. Man erhält so den Acetonoxaläther bei einem Drucke von 40 mm und bei 135° als eine schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit.

Die Ausbeute betrug 255 g, also ungefähr 60 % vom angewandten Oxaläther. Der Äther gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung. In Alkalien ist er leicht löslich.

Auf die gleiche Weise wurde das

Natriumsalz des Acetonoxalsäuremethyläthers

dargestellt.

Einwirkung von Essigsäure und Salzsäure auf Natriumacetonoxalsäuremethyläther. Darstellung der Säure $C^{11}H^{14}O^8$.

Je zwanzig Teile Natriumacetonoxalsäuremethyläther werden in einem kleinen Kolben mit 30 Teilen 30 % Essigsäure übergossen und unter öfterem Umschütteln etwa 24 Stunden gelassen. Nach dieser Zeit hat sich das Salz zu einem rötlich-violetten Syrup gelöst. Nun versetzt man die Lösung mit 20 Teilen rauchender Salzsäure oder soviel, bis eben eine geringe Abscheidung von Chlornatrium erfolgt. Letzteres wird rasch durch einen Zusatz von etwa 3 ccm Wasser wieder in Lösung gebracht.

Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen der neuen Säure, so dass die ganze Masse breiartig erstarrt.

Nach mehrstündigem Stehen werden die Krystalle scharf abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Thontellern getrocknet.

Die Reaktion hat nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$2\,C^6H^7O^4Na + 2\,HCl + H^2O = C^{11}H^{14}O^8 + 2\,NaCl + CH^4O.$$

Zur Reinigung wird die Säure aus Wasser umkrystallisirt. Man löst zu diesem Zwecke die Krystalle in wenig Wasser unter Erwärmen bis auf 30°; nach dem Filtriren und Erkalten scheidet sich die Säure in blendend weissen Nadeln aus, die an der Luft getrocknet werden.

Die Mutterlauge enthält beträchtliche Mengen Oxalsäure.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 % des angewandten Natriumsalzes.

Die Analysen der lufttrockenen Säure gaben für die Formel $C^{11}H^{14}O^8$ gut stimmende Werte.

I. 0,2295 Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,404 CO^2 und 0,112 H^2O

II. 0,270 Substanz gaben 0,4756 CO^2 und 0,135 H^2O.

Berechnet für $C^{11}H^{14}O^8$:	Gefunden: I.	II.
C = 48,17 %	47,97	48,03
H = 5,11 %	5,40	5,55.

Was die Konstitution der Säure anbelangt, so möchte ich auf das in der Einleitung Gesagte verweisen.

Die Säure ist in lauwarmem Wasser leicht löslich, schwerer in kaltem; beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwickelung. Ferner ist sie leicht löslich in Alkohol, Äther und heissem Benzol, sowie Chloroform, beinahe unlöslich in Ligroin. Merkwürdig ist ihr Verhalten gegen Anilin. Übergiesst man die Säure mit Anilin, so löst sie sich in der Kälte mit

rotbrauner Farbe auf. Nach einiger Zeit beginnt dann eine lebhafte Kohlensäureentwickelung, wobei sich die Lösung dunkler färbt. Das Reaktionsprodukt wurde nicht näher untersucht.

Die Lösung der neutralen Alkali- und Baryumsalze ist farblos, wird jedoch durch einen Überschuss von Basis schön goldgelb gefärbt durch Bildung basischer Salze.

Eine Lösung des Barytsalzes wird erhalten, indem man 5 g Säure in 50 ccm Wasser suspendirt und mit einem Überschuss frisch gefällten kohlensauren Baryts so lange digerirt, bis neutrale Reaktion eingetreten ist.

Das Filtrat einer solchen Lösung gab folgende Reaktionen:

$SrCl^2$ } kein Niederschlag.
$CaCl^2$ }

$Ba(OH)^2$; im Überschuss goldgelbe Färbung, nach einiger Zeit geringer Niederschlag.

$AgNO^3$; geringe Trübung; nach 24 Stunden war Reduktion eingetreten.

$CoCl^2$; nach einiger Zeit gelbe krystallinische Abscheidung.

$NiCl^2$; desgl. eine grasgrüne.

$ZnCl^2$; desgl. eine weisse.

$CuCl^2$; desgl. ein grüner Niederschlag.

$MnCl^2$; hellgelbe Färbung; nach einigen Tagen wenig Krystalle.

$Pb(NO^3)^2$; desgl.

Bleiessig; kanariengelber Niederschlag.

$HgCl^2$; Lösung bleibt farblos; kein Niederschlag.

$HgNO^3$; weisser Niederschlag; zum grössten Teile im Überschuss löslich.

$FeCl^3$; starker braunroter Niederschlag, im Überschuss mit blutroter Farbe löslich.

$FeSO^4$; violettrote Färbung; aus dem Filtrate scheidet sich ein dunkles krystallinisches Eisensalz ab.

Analysirt wurden die aus Wasser umkrystallisirten Salze des Kupfers, Zinks und Nickels, sie gaben jedoch keine übereinstimmenden Resultate; es scheinen Gemenge von neutralen und basischen Salzen zu sein.

Acetonoxalsäure.

$CH^3 — CO — CH^2 — CO — COOH + H^2O$.

Die freie Säure lässt sich, wie schon in der Einleitung hervorgehoben, auf drei verschiedenen Wegen erhalten.

I. Aus dem freien Acetonoxaläther.

Die Verseifung wird mittels konzentrirter Salzsäure bewerkstelligt.

Acetonoxaläther wird in einem Kolben mit Wasser übergossen (ungefähr mit der dreifachen Menge) und auf dem Wasserbade erwärmt. Dann lässt man langsam und unter öfterem Umschütteln konzentrirte Salzsäure zufliessen, bis der Äther in Lösung gegangen ist. Die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser sich nicht mehr trübt. Nun wird mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und mit einem Überschuss von Chlorbaryum die Säure als Barytsalz gefällt. Letzteres wird, wie unten angegeben, weiter behandelt.

Nach diesem Verfahren erhält man eine schlechte Ausbeute, da sich die Acetonoxalsäure, wie noch gezeigt werden wird, durch Einwirkung verdünnter Säuren leicht zersetzt.

II. Aus dem Natriumsalze des Acetonoxaläthers.

a. Durch Verseifung mit verdünnter Kalilauge.

Je 18 g (1 Mol.) des feingepulverten und gesiebten Natriumsalzes werden mit 100 ccm Normal-

kalilauge (1 Mol.) übergossen. Durch öfteres Umschütteln löst sich das Salz mit rötlich-gelber Farbe auf.

Nach einer Viertelstunde ist die Verseifung beendigt.

In Lösung befindet sich jetzt wahrscheinlich das basische Salz

$$CH^3 — CO — CH(Na) — CO — COONa.$$

Nun wird mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,10 bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wozu etwa 13,5 ccm notwendig sind. Hierauf werden alle Portionen vereinigt und mit so viel mal 15 g Chlorbaryum gefällt, als man Portionen angewandt hat. Zur Abscheidung lässt man 24 Stunden stehen.

b. Durch Verseifung mit Natriumäthylat.

Das Natriumsalz wird in heissem absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge, ein Molekül alkoholisches Natriumäthylat zugegeben. Es erstarrt dann die Masse gelatinös. Die Operation nimmt man am besten in einem Becherglase vor.

Das Reaktionsprodukt wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand fein gepulvert, in Eiswasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, worauf man mit Chlorbaryum fällt.

Durch die Einwirkung des Natriumäthylats bildet sich ein Anlagerungsprodukt

$$CH^3 — CO — CH(Na) — CO — C\begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ ONa \end{cases}$$

welches durch Wasser zerlegt wird in zwei Moleküle Alkohol und das basische Salz

$$CH^3 — CO — CH(Na) — CO — COONa$$

Nach den drei oben angeführten Methoden erhält man ein, durch Verunreinigungen schwach rötlich gefärbtes Baryumsalz, das man am besten zwischen Leinwand auspresst.

Der Presskuchen wird mit wenig Wasser angerieben und mit so viel Salzsäure (specifisches Gewicht 1,10) versetzt, bis eben alles in Lösung gegangen ist. Aus dieser Lösung wird durch zehnmaliges Aufschütteln mit Äther eine ätherische Lösung der Säure gewonnen, die, ohne dass man sie vorher trocknet, bis auf ein Drittel des Gesamtvolumens konzentrirt wird. Den Rest Äther lässt man freiwillig verdunsten.

Hierbei scheidet sich die Acetonoxalsäure in centimeterlangen, derben, etwas gelblich gefärbten Prismen ab. Dieselben werden von anhaftender Mutterlauge durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreit.

Nach dem Verfahren IIa betrug die Ausbeute durchschnittlich 70—80% vom angewandten Natriumsalze, so dass diese Methode zur Darstellung der Säure zu empfehlen ist.

Die so erhaltene Rohsäure ist nahezu oxalsäurefrei; ihre verdünnte wässerige Lösung gibt mit Calciumacetat kaum eine Trübung.

Zur Analyse wurde die Säure umkrystallisirt. Das Umkrystallisiren ist sehr umständlich und wegen der Leichtlöslichkeit der Säure mit grossen Verlusten verknüpft. Aus Wasser oder Alkohol kann sie überhaupt nicht umkrystallisirt werden.

Am besten hat sich zur Gewinnung einer analysenreinen Säure folgendes Verfahren bewährt. Man löst die Säure in Benzol auf dem Wasserbade, spritzt unter Umschütteln wenig Wasser in die heisse Lösung, setzt dann wenig Chloroform zu und erwärmt wieder gelinde auf dem Wasserbade. Hierdurch geht alle Verunreinigung in die wässerige Lösung über, die rotbraun gefärbt erscheint

und einen dicken Syrup bildet, während man eine beinahe farblose Benzol-Chloroformlösung erhält. Nachdem man kurze Zeit hat absitzen lassen, giesst man letztere ab.

Beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann die Acetonoxalsäure in prachtvollen, centimeterlangen, dünnen, weiss glänzenden Nadeln ab, die abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und kurze Zeit an der Luft getrocknet werden.

Die so gereinigte Säure schmilzt zwischen 55—63° und enthält ein Molekül Krystallwasser.

Analysen:

I. 0,1244 lufttrockene Substanz geben, mit CuO verbrannt, 0,1865 CO^2 und 0,0644 H^2O

II. 0,1154 geben 0,1708 CO^2 und 0,0594 H^2O.

Berechnet für $C^5H^6O^4 + H^2O$:	Gefunden: I.	II.
C = 40,55 %	40,83	40,46
H = 5,40 %	5,70	5,36.

Im Vakuum über Schwefelsäure verliert die Säure vollständig das Krystallwasser:

1,1488 verloren 0,1437 an Gewicht.

Berechnet für 1 Mol. H^2O:	Gefunden:
H^2O = 12,16 %	12,51 %.

Eine Analyse der wasserfreien Säure ergab folgendes Resultat:

0,3283 Substanz gaben 0,5567 CO^2 und 0,1411 H^2O.

Berechnet für $C^5H^6O^4$:	Gefunden:
C = 46,15 %	46,25 %
H = 4,62 %	4,77 %.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei 101°; bei 115—140° tritt Zersetzung ein unter Braunfärbung.

Beim Destilliren zersetzt sich die Acetonoxalsäure grösstenteils; ein kleiner Teil indessen destillirt bei

einem Drucke von 12 mm, bei 140—160° (Thermometer im Paraffinbade) als Öl über, das in der Kühlröhre sofort krystallinisch erstarrt.

Der Schmelzpunkt der destillirten Säure liegt bei 101°.

Die Acetonoxalsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und heissem Benzol, beinahe unlöslich in Ligroin. Mit Eisenchlorid gibt sie die bekannte Reaktion der 1.3 Di-Ketone, mit essigsaurem Baryum nach einiger Zeit einen schön krystallinischen Niederschlag von acetonoxalsaurem Baryum. An der Luft verwittert die wasserhaltige Säure etwas; in geschlossenen Gefässen färbt sie sich nach einiger Zeit gelblich und wird schmierig.

Die schwach gelbe neutrale Natriumsalzlösung gibt mit Metallsalzen folgende Reaktionen:

$CaCl^2$; Lösung wird farblos; keine Fällung.

$SrCl^2$; desgl., später Krystalle.

$BaCl^2$; reichlicher Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist.

$MgSO^4$, $CdSO^4$, $ZnSO^4$ } keine Fällung.

$CuSO^4$; intensiv dunkelgrüne Färbung; nach kurzem Stehen scheidet sich ein grasgrüner Niederschlag ab, der bald krystallinisch wird. Löslich in heissem Wasser.

$NiCl^2$, $CoCl^2$ } keine Fällung.

$Pb(NO^3)^2$; reichliche weisse Fällung, im Überschuss klar löslich, ebenso in heissem Wasser.

Bleiacetat, Bleiessig } desgleichen.

$AgNO^3$; weisser in heissem Wasser löslicher Niederschlag.

$FeCl^3$; direkt keine Fällung; intensiv blutrote Färbung.

$Al^2(SO^4)^3$; keine Fällung.

$HgNO^3$; Reduktion.

$FeSO^4$; violette Färbung mit einem Stich ins Rotbraune.

Die freie Säure gibt in alkoholischer Lösung mit Ferrosulfat eine prächtige violette Färbung.

Baryumsalz.

Dasselbe wurde erhalten durch Fällen einer Lösung von Acetonoxalsäure in der berechneten Menge Normalkalilauge mit Chlorbaryum und Umkrystallisiren des Niederschlages aus siedendem Wasser.

Glänzende, farblose Blättchen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

I. 0,4230 Substanz gaben, mit einer Mischung von CuO und $K^2Cr^2O^7$ verbrannt, 0,4457 CO^2 und 0,116 H^2O.

II. 0,3955 gaben 0,2263 $BaSO^4$.

III. 0,1480 gaben 0,085 $BaSO^4$.

IV. 0,2390 gaben, 4 Stunden auf 110—120° erhitzt, 0,0105 Wasser.

Berechnet für $C^{10}H^{10}O^8Ba + H^2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 29,05 %	28,72	—	—	—
H = 2,90 %	3,05	—	—	—
Ba = 33,18 %	—	33,77	33,81	—
H^2O = 4,36 %	—	—	—	4,39.

Der etwas zu hoch gefundene Baryumgehalt rührt jedenfalls von beigemischtem basischem Salze her.

Silbersalz.

Wird auf die gleiche Weise wie das Baryumsalz erhalten.

Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es glänzende Blättchen mit rötlichem Schimmer, die ziemlich lichtbeständig sind. Das Salz verpufft beim Erhitzen.

Analysen:

I. 0,1476 gaben 0,1383 CO^2 und 0,0308 H^2O

II. 0,1917 gaben 0,087 Ag.

Berechnet für $C^5H^5O^4Ag$:	Gefunden: I.	II.
C = 25,32 %	25,26	—
H = 2,11 %	2,38	—
Ag = 45,57 %	—	45,38.

Ketonspaltung der Acetonoxalsäure.

Die Acetonoxalsäure wird durch verdünnte Alkalien leicht in Aceton und Oxalsäure gespalten.

15 g Säure wurden mit der für drei Moleküle berechneten Menge verdünnter Kalilauge 5 Stunden unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erwärmt, dann über freier Flamme destillirt.

Das Destillat wurde zur Abscheidung des Acetons mit kohlensaurem Kali gesättigt, das abgeschiedene Aceton mit kohlensaurem Kali getrocknet und destillirt.

Zwischen 56—58° gingen 4 ccm Aceton über, welches durch seine Bisulfitverbindung charakterisirt wurde.

Der Destillationsrückstand wurde durch Zusatz von Wasser auf sein ursprüngliches Volumen gebracht und davon der dritte Teil abpipettirt. Dieser wurde mit Essigsäure übersättigt und mit essigsaurem Calcium die Oxalsäure gefällt. Der oxalsaure Kalk wurde als CaO zur Wägung gebracht.

Es wurden so aus der Rohsäure 1,72 CaO gefunden, entsprechend 55,2% wasserfreier Oxalsäure. Für ein Molekül Acetonoxalsäure berechnen sich 60,81% wasserfreier Oxalsäure.

Säurespaltung der Acetonoxalsäure.

5 g Acetonoxalsäure wurden mit 50 ccm 25% Schwefelsäure 3 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Flüssigkeit dunkelbraun färbte. Hierauf wurde mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat reagirte schwach sauer; Brenztraubensäure, die sich nach folgender Gleichung hätte bilden sollen:

$$C^5H^6O^4 + H^2O + C^3H^4O^3 + C^2H^4O^2$$

konnte aber in ihm nicht nachgewiesen werden. Als Reagens auf dieselbe diente eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium, wie es E. Fischer[1]) vorschreibt.

Der Rückstand wurde mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach Verdunsten desselben hinterblieb eine schmierige Masse, aus der sich nach einiger Zeit Krystalle abschieden, welche sich als Oxalsäure erwiesen. Es war also grösstenteils die Ketonspaltung eingetreten.

Nun wurde der Versuch mit konzentrirtem alkoholischem Kali wiederholt. Auch hier konnte keine Brenztraubensäure nachgewiesen werden. 3 g Acetonoxalsäure wurden mit der für 3 Moleküle berechneten Menge Kali in 40% alkoholischer Lösung 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verjagung des Alkohols wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Im Destillate befand sich keine Brenztraubensäure. Es scheint demnach nur die Ketonspaltung einzutreten.

[1]) Ber. XVII. 578.

Zinksalz des Acetonoxaläthers.

$C^{14}H^{18}O^8Zn + 2\,H^2O$.

Mischt man essigsaures Zink (1 Mol.) mit Acetonoxaläther (2 Mol.) in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Zinksalz in feinen weissen Nädelchen aus. Dasselbe wurde abgesaugt, gut ausgewaschen und schliesslich aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe krystallisirt in rein weissen Nädelchen, die in Alkohol und heissem Benzol leicht löslich sind, schwerer in Wasser, unlöslich in Ligroin. Das Salz schmilzt bei 146—147° unter Zersetzung und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

Die Analysen bestätigten die Zusammensetzung:

I. 0,2275 Substanz gaben 0,3365 CO_2 und 0,1142 H_2O
II. 0,1576 gaben 0,2327 CO_2 und 0,0745 H_2O
III. 0,3516 gaben 0,0694 ZnO
IV. 0,2738 gaben 0,0538 ZnO.

Berechnet für $C^{14}H^{18}O^8Zn\,2\,H^2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 40,48 %	40,35	40,27	—	—
H = 5,30 %	5,58	5,20	—	—
Zn = 15,67 %	—	—	15,81	15,71.

Die Wasserbestimmung ergab einen Verlust von 4,97 % Wasser, während sich für 2 Moleküle 8,67 % berechnen:

0,3218 Substanz verloren, bei 90° getrocknet, 0,016 an Gewicht.

Es verliert also das Salz bei 90° nur ein Molekül Krystallwasser; bei höherer Temperatur zersetzt sich das Salz.

Zinksalz des Acetonoxalsäuremethyläthers.

$C^{12}H^{14}O^8Zn + 2\,H^2O$.

Dasselbe wurde auf die gleiche Weise wie das vorhergehende dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es weisse Nädelchen, die sich in Alkohol und Benzol leicht lösen, schwerer in Wasser und in Ligroin unlöslich sind. Schmp. 156—58°. Das Salz enthält ebenfalls zwei Moleküle Krystallwasser, von denen das eine bei 85—90° entweicht. Gefunden: 6,72 %, berechnet: 9,30 % Wasser.

Analysen:

I. 0,1695 gaben 0,2308 CO^2 und 0,0765 H^2O

II. 0,2368 gaben 0,0498 ZnO.

Berechnet für $C^{12}H^{14}O^8Zn$, 2 H^2O	Gefunden: I.	II.
C = 37,21 %	37,11	—
H = 4,65 %	5,01	—
Zn = 16,8 %	—	16,84.

Einwirkung von Anilin auf Acetonoxaläther. Anilidoacetonoxalsäure.

$$CH^3 - CO - CH^2 - C(=N - C^6H^5) - COOH$$

Vermischt man gleiche Moleküle Anilin und Acetonoxaläther, so erstarrt nach einiger Zeit die Mischung unter geringer Temperaturerhöhung zu einer rötlich-gelben Masse. Das feste Produkt bildet jedenfalls das Anilinsalz des Acetonoxaläthers:

$CH^3 - CO - CH(NH^3 - C^6H^5) - CO - COOC^2H^5$.

Dasselbe wird auch erhalten durch Zusammenmischen der gut gekühlten ätherischen Lösungen von Anilin und

Äther als eine weisse Masse, die sich aber nach kurzer Zeit unter Braunfärbung zersetzt. Nach einiger Zeit färbt sich die Masse dunkler und wird wieder flüssig. Nun kann man deutlich Wassertropfen darin wahrnehmen. Es hat sich das Anilinsalz in den Anilidoäther umgelagert:

$$CH^3 - CO - CH^2 - C(=N - C^6H^5) - COOC^2H^5$$

Aus diesem Reaktionsprodukt den reinen Äther abzuscheiden, wollte mir auf keine Weise gelingen.

Das dicke mit Wassertropfen vermengte Öl wurde in Äther aufgenommen, wodurch eine Menge harziger Substanz abgeschieden wurde. Von diesem wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand, ein dickes braunes Öl, der fraktionirten Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 220—230 ° ging hierbei unter einem Drucke von 20—30 mm ein Teil über, während ein grosser Zersetzungsrückstand in der Retorte hinterblieb. Das Destillat roch stark nach Isonitrilen und setzte nach mehrwöchentlichem Stehen wenige Krystalle an, die jedoch nicht näher untersucht wurden.

Dass jedoch in dem oben erhaltenen Öle der Anilidoäther vorlag, geht aus der Verseifung desselben hervor. Man gelangt so zur

Anilidoacetonoxalsäure.

Das Öl wurde in wenig Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge (1 : 5) kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es erstarrt die ganze Masse zu einem Breie des Natriumsalzes. Letzteres wurde abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther getrocknet. Das so erhaltene fast weisse Natriumsalz wurde in Eiswasser

gelöst und mit genau der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Anilidosäure scheidet sich sofort in citronengelben Flocken aus, die abfiltrirt und mehrmals aus siedendem Benzol umkrystallisirt werden.

Sie stellt so prächtige goldgelbe Blättchen dar, die bei 143° schmelzen.

Leichter gestaltet sich die Darstellung der Anilidosäure aus Acetonoxalsäure. Mischt man Anilin und Acetonoxalsäure in molekularen Verhältnissen in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung zusammen, so erstarrt nach ein paar Stunden die Lösung zu einem Brei gelber Nadeln der Anilidoacetonoxalsäure, die, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, sofort den Schmp. 143° zeigt.

Die Anilidoacetonoxalsäure löst sich leicht in Alkohol und heissem Benzol; aus ersterem krystallisirt sie in Nadeln, aus letzterem in Blättchen. In Wasser ist sie unlöslich; verdünnte Säuren spalten sie leicht in Anilin und Acetonoxalsäure. Aus dem gleichen Grunde gibt die Säure auch mit Eisenchlorid die Eisenreaktion wegen der im Eisenchlorid in Spuren enthaltenen freien Salzsäure.

Analysen:

I. 0,2889 Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,6805 CO^2 und 0,1415 H^2O

II. 0,2144 Substanz gaben bei 12° und 726 mm Druck 13,2 ccm N.

Berechnet für $C^{11}H^{11}O^3N$:	Gefunden: I.	II.
C = 64,39 %	64,24	—
H = 5,36 %	5,43	—
N = 6,82 %	—	6,97.

Paratoluidoacetonoxalsäure.

$$CH^3 - CO - CH^2 - C - COOH$$
$$\|$$
$$N - C^6H^4(CH^3).$$

1 Molekül Paratoluidin wird in verdünntem Alkohol aufgelöst und zu einer Lösung von einem Molekül Acetonoxalsäure in wenig Wasser gegeben. Im Verlaufe einiger Stunden hat sich die neue Verbindung abgeschieden. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet so dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 141°. Aus Benzol bildet die Paratoluidoacetonoxalsäure Blättchen.

Eine Stickstoff-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1595 Substanz gaben 9,6 ccm N bei 12° und 727 mm Druck.

Berechnet für $C^{12}H^{13}O^3N$:	Gefunden:
$N = 6{,}39\ \%$	$6{,}82\ \%$.

Äthylamidoacetonoxaläther.

$$CH^3 - CO - CH^2 - C - COOC^2H^5$$
$$\|$$
$$N - C^2H^5.$$

90 g Natriumacetonoxaläther wurden in einer Druckflasche mit einer Lösung von 41 Teilen Äthylaminchlorhydrat in wenig Wasser versetzt und die Mischung nach vierundzwanzigstündigem Stehen etwa 10 Minuten im kochenden Wasserbade erwärmt. Es sammelte sich an der Oberfläche ein dickes rotbraunes Öl an. Nach dem Erkalten war noch starker Druck in der Flasche vorhanden.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen, wodurch eine klare Lösung entstand und letzterer mittels Äther der gebildete Äther entzogen. Nach dem Trocknen

der ätherischen Lösung und Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand mehrmals fraktionirt.

Bei der ersten Destillation ging bei 60 mm Druck und 165—168° ein braun gefärbtes Öl über. In demselben sowie in der Kühlröhre schieden sich anfangs weisse Krystallnadeln ab, die sich aber bald wieder auflösten.

Zur weiteren Reinigung wurde das Destillat mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um unveränderten Acetonoxaläther zu entfernen. Das ungelöst gebliebene Öl wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verdunsten des Äthers wieder mehreremale fraktionirt. Es wurde so ein nur schwach gelb gefärbtes Öl bei 145—150° und 30 mm Druck erhalten. Dasselbe besass einen intensiven Carbylamin-Geruch, wodurch sich auch die bei der Analyse gefundenen Zahlen erklären lassen.

Den Äther in reinem Zustande zu erhalten, war mir nicht möglich.

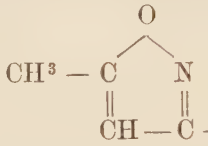
Nach einiger Zeit färbt sich der Äthylamidoacetonoxaläther dunkelbraun und der Carbylamin-Geruch nimmt immer mehr zu.

Analysen:

I. 0,121 Substanz gaben 0,2698 CO^2 und 0,095 H^2O
II. 0,1489 gaben bei 719 mm Druck und 11° 11,6 ccm N
III. 0,1679 gaben bei 717 mm Druck und 11° 12,6 ccm N.

Berechnet für $C^9H^{15}O^3N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 58,38 %	60,81	—	—
H = 8,11 %	8,74	—	—
N = 7,57 %	—	8,86	8,52.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetonoxalsäure. Methylisoxazolcarbonsäure.



5 g Acetonoxalsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge 2,4 g salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in 5 Teilen Wasser, versetzt. Im Verlaufe einiger Minuten scheidet sich die Säure krystallinisch ab.

Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:

$$C^5H^6O^4 + NH^2.OH.HCl = HCl + 2H^2O + C^5H^5O^3N.$$

Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt.

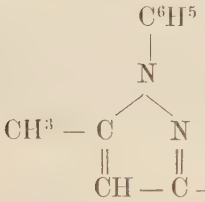
Die Methylisoxazolcarbonsäure bildet weisse Nadeln, die bei 176—177° schmelzen. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, ebenso in Alkohol und Äther. In Benzol ist sie schwer löslich, in Ligroin ganz unlöslich.

Die Stickstoff-Bestimmung ergab folgenden Wert:

0,153 Substanz gaben 15,8 ccm N bei 12° und 709 mm Druck.

Berechnet für $C^5H^5O^3N$:	Gefunden:
$N = 11{,}02\,\%$	$11{,}44\,\%$.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure Phenyl-Methyl-Pyrazolcarbonsäure.



Die nachfolgende Verbindung hat bereits Stylos[1]) durch Behandlung des Acetonoxaläthers mit Phenylhydrazin und Verseifung des entstandenen Äthers erhalten. Er fand den Schmelzpunkt der Säure bei 80—90°, der aber beim Trocknen der Säure auf 134—136° stieg, weshalb er annahm, dass die Säure Krystallwasser = oder Alkohol enthalte.

Durch meine Untersuchung, bei der überhaupt kein Alkohol angewandt wurde, wurde ein Molekül Krystallwasser festgestellt.

10 g Acetonoxalsäure wurden in 30 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 9,7 g salzsaurem Phenylhydrazin in 30 g Wasser versetzt.

Ein Teil der neuen Verbindung schied sich sofort als Öl ab, das aber bald erstarrte. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirte noch ein beträchtlicher Teil aus.

Die Reaktion hat nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$C^5H^6O^4 + C^6H^8N^2.HCl = HCl + 2\,H^2O + C^{11}H^{10}O^2N^2.$$

Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals aus siedendem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisirt. Es wurde so in blendend weissen Nadeln erhalten, die bei 97—98° schmolzen.

[1]) Ber. XXI. 1143.

In kaltem Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Äther.

Die lufttrockene Säure ergab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,2726 gaben 0,6141 CO^2 und 0,1545 H^2O
II. 0,2347 gaben 0,5208 CO^2 und 0,1197 H^2O
III. 0,1655 gaben 19,2 ccm N bei 13° und 709 mm Druck.

Berechnet für $C^{11}H^{10}N^2O^2 + H^2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 60,00 %	61,43	60,51	—
H = 4,54 %	6,29	5,66	—
N = 12,72 %	—	—	12,78.

Die Wasserbestimmung ergab:

I. 0,3099 verloren, bei 80—90° getrocknet, 0,0236 H_2O
II. 1,9211 verloren 0,142 H^2O.

Berechnet:	Gefunden:	
H^2O = 8,18 %	7,61	7,39 %.

Aus diesen Daten geht hervor, dass die Säure leicht an der Luft verwittert.

Die bei 80—90° längere Zeit bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Säure zeigte den Schmp. 125—128°.

Sie wurde nun aus siedendem absolutem Äther umkrystallisirt, wodurch der Schmelzpunkt auf 130—133° erhöht wurde.

Analysen:

I. 0,1636 gaben 20,6 ccm N bei 18° und 717 mm
II. 0,2162 gaben 0,5138 CO^2 und 0,1098 H^2O.

Berechnet für $C^{11}H^{10}N^2O^2$:	Gefunden: I.	II.
C = 65,35 %	—	64,81
H = 4,95 %	—	5,64
N = 13,86 %	13,69	—

Die Säure war demnach noch immer etwas wasserhaltig. Sie wurde deshalb längere Zeit bei 100° getrocknet.

Jetzt schmolz sie scharf bei 134° und gab bei der Analyse genügend stimmende Werte:

0,2517 Substanz gaben 0,6034 CO_2 und 0,1183 H_2O
entsprechend 65,38 % C und 5,22 % H.

Die wasserfreie Säure zeigte, aus Wasser umkrystallisirt, wieder den Schmelzpunkt 97—98°. Das Wasser ist also als Krystallwasser in der Säure enthalten.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetonoxalsäure. Benzolazoacetonoxalsäure.

$$CH^3 - CO - CH - CO - COOH$$
$$N = N - C^6H^5.$$

14,8 g Acetonoxalsäure wurden in 200 ccm Normalkalilauge (2 Mol.) gelöst und zu der gut gekühlten rötlichgelben Lösung eine Lösung von 14 g Diazobenzolchlorid (1 Mol.) tropfenweise zugegeben.

Hierbei färbt sich die Lösung rotbraun und nachdem der grösste Teil der Diazolösung zugegeben ist, scheidet sich ein gelber Körper ab, der wahrscheinlich der Hauptsache nach aus Diazoamidobenzol besteht.

Nachdem alle Diazolösung zugesetzt war, wurde mit Wasser verdünnt und vom Unlöslichen schnell abfiltrirt.

Das kalt gehaltene Filtrat wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch die Säure als hellgelber Niederschlag abgeschieden wurde. Letzterer wurde sofort abfiltrirt und gut mit Wasser ausgewaschen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol oder aus Eisessig wurde die Säure rein erhalten.

Sie bildet gelbe Nädelchen, die bei 179—180° unter Zersetzung schmelzen.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer in Wasser; in Benzol ist sie beinahe unlöslich, ganz unlöslich in Ligroin. In Kalilauge löst die Säure sich mit rotbrauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren wieder gefällt.

Die Analysen bestätigen ihre Zusammensetzung:

I. 0,2983 Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,6193 CO^2 und 0,1252 H^2O

II. 0,1547 gaben 17,8 ccm N bei 17° und 700 mm.

Berechnet für $C^{11}H^{10}O^4N^2$:	Gefunden: I.	II.
C = 56,41 %	56,62	—
H = 4,27 %	4,66	—
N = 11,97 %	—	12,29.

Nimmt man mit der Benzolazoacetonoxalsäure die Ketonspaltung vor, so findet eine Umlagerung der Benzolazoin die Hydrazidgruppe statt und man erhält das

Hydrazid des Acetons.

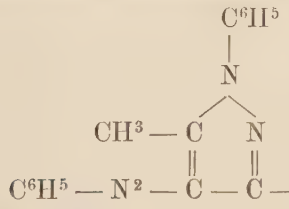
$CH^3 — CO — CH = N — NH — C^6H^5$.

5 g Benzolazoacetonoxalsäure werden eingetragen in eine Lösung von 1,7 g Ätznatron (2 Mol.) in 10 g Wasser und 10 g Alkohol, worin sich die Säure mit rotbrauner Farbe löst. Diese Lösung wird unter Rückfluss 4 Stunden auf dem Wasserbade auf 70—80° erwärmt, wobei die Farbe einen dunkleren Ton annimmt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Teil des gebildeten Hydrazid in dunklen Flocken aus; der Rest wird mit Wasser gefällt. Hierauf wird das Keton in Äther aufgenommen und verbleibt nach Verdunsten des letzteren als schmierige Masse. Diese wird in heissem Alkohol gelöst und zu der Lösung wenig Wasser gegeben, bis eine Trübung entsteht, wodurch ein dunkles Harz aus-

gefällt wird. Von diesem wird abfiltrirt und das Filtrat erkalten lassen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Keton in gelben Prismen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmp. 148 – 149° besassen und alle Eigenschaften des Benzolazoacetons von Richter und Münzer[1]) zeigten. Mit konzentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat tritt eine intensive Färbung ein. Die Ausbeute war eine sehr geringe.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzolacoacetonoxalsäure.

Phenyl-Methyl-Benzolazo-Pyrazolcarbonsäure.



Wie Phenylhydrazin mit den Diazoverbindungen der 1.3 Ketoaldehyde und andern 1.3 Ketonen zuerst Hydrazone gibt, die erst unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel Pyrazolderivate bilden, so hätte man annehmen sollen, dass die Reaktion hier ebenso verlaufen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall; es wird sofort ein Pyrazolderivat gebildet.

5 g Benzolazoacetonoxalsäure wurden in 50 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 3 g salzsaurem Phenylhydrazin in 15 g Wasser versetzt. Sofort scheidet sich die neue Verbindung in gelben, feinen, atlasglänzenden Nadeln aus. Dieselben wurden mehrmals aus absolutem

[1]) Ber. XVII. 1928.

Alkohol umkrystallisirt, bis sie konstant bei 206—207° schmolzen.

Die Phenyl-Methyl-Benzolazo-Pyrazolcarbonsäure ist schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol, leichter in heissem, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser. Alkalien lösen die Säure mit hellgelber Farbe auf.

Analysen:

I. 0,1932 Substanz gaben 0,4743 CO^2 und 0,0885 H^2O

II. 0,1974 gaben 33,8 ccm N bei 16° und 713 mm.

	Berechnet für $C^{17}H^{14}O^2N^4$:	Berechnet für $C^{17}H^{16}O^3N^4$:	Gefunden: I.	II
C =	66,67 %	62,96 %	66,95 %	—
H =	4,58 %	4,94 %	5,09 %	—
N =	18,30 %	17,28 %	—	18,36 %

Die Verbindung gibt mit konzentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat keine Färbung.

Sechs Stunden lang in Eisessig am Rückflusskühler gekocht, wurde die Substanz unverändert mit dem Schmp. 206—207° durch Wasser wieder ausgeschieden. Eine Hydrazidgruppe war also nicht vorhanden.

Benzolazoacetonoxalsäure und Hydroxylamin.
Benzolazocyanaceton.

$$CH^3 - CO - CH - CN$$
$$\qquad\qquad\quad | $$
$$\qquad\qquad N = N - C^6H^5.$$

2,3 Benzolazoacetonoxalsäure wurden in 20 Teilen Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,7 salzsaurem Hydroxylamin und 1,4 essigsaurem Natrium in wenig Wasser versetzt und diese Mischung 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt der Körper in goldgelben Nadeln aus.

Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Auflösen von Benzolazoacetonoxalsäure in überschüssiger Natronlauge, Versetzen der Lösung mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und einige Zeit Stehenlassen.

Säurezusatz bewirkt dann die Ausfällung der neuen Verbindung in gelben Flocken.

Es hat folgender Vorgang stattgefunden:

$$C^{11}H^{10}O^4N^2 + H^2N.OH = C^{10}H^9ON^3 + CO^2 + 2\,H^2O.$$

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird die Verbindung rein erhalten.

Dieselbe bildet hellgelb gefärbte, feine Nadeln, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind, unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Eisessig und Benzol.

In Natronlauge, alkoholischem Natriumäthylat, in kohlensaurem Natron beim Erwärmen, sowie in Ammoniak ist das Benzolazocyanaceton leicht löslich; aus diesen Lösungen wird es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Schmp. 168—169°.

Charakteristisch ist sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung. Löst man die Verbindungen in kohlensaurem Natron oder in Ammoniak auf und gibt dann ammoniakalische Silberlösung zu, so trübt sich die gelbe Flüssigkeit zuerst milchig; nach kurzer Zeit scheiden sich prächtige, goldgelbe Nädelchen eines Silbersalzes ab. Letzteres entwickelt mit Natronlauge unter Abscheidung von Ag^2O Ammoniak. Dies deutet auf eine Verbindung von Ammoniak und Silber mit Benzolazocyanaceton hin. (Gefunden: 17,45 % N, 34,24 % Ag; Berechnet: 18,01 N und 34,72 Ag.)

Analysen:

I. 0,2008 Substanz gaben 39,6 ccm N bei 719 mm und 12°.

II. 0,1765 gaben 0,4174 CO^2 und 0,0843 H^2O.

Berechnet für $C^{10}H^9ON^3$:	Gefunden: I.	II.
C = 64,17 %	—	64,49
H = 4,82 %	—	5,30
N = 22,46 %	22,64	—

II. Teil.

Kondensation der Acetonoxalsäure.

Natriumsalz $C^5H^3O^3Na$ oder $(C^5H^3O^3Na)^n$.

12 Teile Acetonoxalsäure wurden in 60 Teilen Essigsäureanhydrid gelöst und zu der Lösung auf einmal ein Molekül, 7 Teile feingepulvertes und gesiebtes wasserfreies Natriumacetat zugegeben. Unter merklicher Erwärmung nimmt die Mischung eine rötliche Färbung an, die allmälig in dunkelviolett übergeht.

Nach 24 Stunden ist die Reaktion beendet.

Das Reaktionsprodukt wird nun mit viel absolutem Alkohol versetzt, der das saure, essigsaure Natrium auflöst, während ein dunkel-violetter, jodähnlich gefärbter Rückstand ungelöst zurückbleibt.

Die Ausbeute an letzterem betrug durchschnittlich 50 % der angewandten Acetonoxalsäure, wenn die fünffache Menge Essigsäureanhydrid angewandt wurde. Bei der zehnfachen Menge blieb die Ausbeute weit hinter dieser Zahl zurück und betrug durchschnittlich nur 30 %.

Zur Reinigung wurde das rohe Salz in möglichst wenig Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit viel absolutem Alkohol gefällt.

Diese Operation wurde noch verschiedenemale wiederholt.

Es schied sich so das Natriumsalz in dunkelvioletten Nadeln ab. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, in kochendem Alkohol ist es ganz unlöslich.

Das Natriumsalz verhält sich, ebenso wie das weiter unten beschriebene Kaliumsalz, ganz wie ein Phtalëin.

Es krystallisirt wasserfrei.

Analyse:

0,1503 Substanz gaben 0,0793 Na^2SO^4.

Berechnet für $C^5O^3H^3Na$:	Gefunden:
$Na = 17{,}16\ \%$	$17{,}09\ \%$.

Kaliumsalz $C^5O^3H^3K + 1\,^1{}_2H^2O$ oder $(Formel)^n$.

Viel energischer findet die Reaktion bei Anwendung von Kaliumacetat statt. Ausserdem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zwei Moleküle Acetat auf ein Molekül Acetonoxalsäure anzuwenden. Die Acetonoxalsäure wird in der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und zwei Moleküle Kaliumacetat auf einmal zugegeben. Sofort tritt starke Erwärmung ein und die Masse färbt sich schnell dunkelviolett. Nach drei Stunden ist die Reaktion beendet. Es wird nun mit Alkohol aufgenommen und das abgeschiedene Kaliumsalz auf die gleiche Weise wie das Natriumsalz behandelt.

Dunkle Nadeln mit kupferrotem Glanze, welche sich in Wasser mit der Farbe des Permanganats lösen. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Es enthält, für die einfache Formel berechnet, $1\,^1{}_2$ Moleküle Krystallwasser, die erst bei 150° entweichen. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

2,717 Substanz, 6 Stunden auf 150° erhitzt, verloren 0,4192 an Gewicht.

Berechnet:	Gefunden:
$H^2O = 15{,}25\ \%$	$15{,}42\ \%$.

Das wasserfreie Salz zog nach einigem Verweilen an der Luft wieder 0,17 $H^2O = 6{,}25\%$ an.

Analyse des wasserfreien Salzes:

0,161 Substanz gaben 0,0933 K^2SO^4.

Berechnet:	Gefunden:
$K = 26\%$	25,97 %.

Suspendirt man das Kaliumsalz in absolutem Äther und leitet trockne Salzsäure ein, so scheidet sich bald Chlorkalium ab, während der Äther eine gelbe Färbung annimmt. Nach Verdunsten desselben hinterbleibt ein rotbrauner öliger Rückstand, der bald erstarrt. Ligroin fällt aus der ätherischen Lösung ebenfalls den Körper als bald erstarrendes Öl. Erstarrt bildet dieser eine rötlich-weisse Masse, die sich in Wasser leicht löst mit allmälig violettwerdender Farbe. Den Körper krystallisirt zu erhalten war mir bis jetzt nicht möglich.

Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit schwach verdünnter Kalilauge wird Essigsäure abgespalten. Letztere wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und in Form ihres Silbersalzes nachgewiesen. So ergaben 3 g Kaliumsalz 0,1270 essigsaures Silber, welche wiederum 0,0822 Ag lieferten.

Berechnet für $C^2H^3O^2Ag$:	Gefunden:
$Ag = 64{,}67\%$	64,72 %.

Eine nicht zu verdünnte Lösung des Kaliumsalzes gibt mit salzsaurem Phenylhydrazin einen ziegelroten Niederschlag, der aus Eisessig in rostfarbenen Nädelchen krystallisirt, mit Toluylenorthodiaminsulfat eine dunkelschwarze Verbindung, die Benzol eine grüne Fluorescenz erteilt.

Kupfersulfat erzeugt einen zeisiggrünen Niederschlag, Bleinitrat einen schmutzigblauen; Eisenchlorid erzeugt eine tiefbraunrote Färbung, $ZnCl^2$ und $Co(NO^3)^2$ eine weinrote, $Ni(NO^3)^2$ eine grünliche Färbung.

Baryumsalz $(C^5H^3O^3)^2Ba^1 + 4\,H^2O$.

2 g Kaliumsalz werden in 200 ccm Wasser einerseits, andererseits 1,5 g Chlorbaryum (im Überschusse) in 100 ccm Wasser gelöst und beide filtrirte Lösungen ohne Umrühren zu einander gegossen, so dass sie sich nur langsam mischen. Nach 24 Stunden ist die Abscheidung des Baryumsalzes eine vollständige.

Dasselbe bildet glänzende, dunkelviolette Nadeln. Diese werden abfiltrirt, zuerst mit Wasser gut ausgewaschen, dann mit Alkohol und Äther behandelt, schliesslich letzterer an der Luft verdunsten gelassen. Die Behandlung mit Alkohol und Äther ist deswegen ratsam, weil sonst das Salz, das auf dem Filter fest zusammenbackt, sich schwer trocknen lässt. Das Baryumsalz ist äusserst wenig löslich in Wasser, dasselbe jedoch intensiv violett färbend. Es enthält 4 Moleküle Krystallwasser.

Analysen des lufttrocknen Salzes:

I. 0,1637 gaben 0,1679 CO^2 und 0,0529 H^2O

II. 0,119 Substanz gaben 0,12 CO^2 und 0,0376 H^2O

III. 0,1742 Substanz gaben 0,0943 $BaSO^4$.

Berechnet für $(C^5O^3H^3)^2Ba\ 4\,H^2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 27,85 %	27,97	27,5	—
H = 3,25 %	3,59	3,51	—
Ba = 31,78 %	—	—	31,82.

Bei 150° sechs Stunden lang getrocknet, verloren 2,0687 Substanz 0,3512 H^2O.

Berechnet:	Gefunden:
H^2O = 16,7 %	16,97 %.

Von diesem getrockneten Salze gaben 0,2752 g 0,1795 $BaSO^4$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 38,16 %	38,30 %.

Calciumsalz $(C^5O^3H^3)^2Ca + 3\,H^2O$.

Wurde auf dieselbe Weise wie das Baryumsalz dargestellt.

Es bildet dunkle Nadeln mit rötlichem Metallglanze, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Das Salz enthält drei Moleküle Krystallwasser, die erst bei 150° vollständig entweichen.

0,9431 Substanz verloren, 6 Stunden bei 150° getrocknet, 0,1601 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$H^2O = 17{,}08\,\%$	16,97 %.

Analysen des wasserfreien Salzes.

I. 0,1068 gaben 0,1798 CO^2 und 0,0345 H^2O

II. 0,122 gaben 0,0261 CaO

III. 0,2048 gaben 0,0437 CaO.

Berechnet für $(C^5H^3O^3)^2Ca$:	Gefunden: I.	II.	III.
$C = 45{,}80\,\%$	45,91	—	—
$H = 2{,}29\,\%$	3,58	—	—
$Ca = 15{,}27\,\%$	—	15,28	15,24.

Der Mehrgehalt an Wasserstoff rührt daher, dass das Salz sehr hygroskopisch ist und sofort beim Mischen mit Dichromat und Kupferoxyd Wasser anzieht.

Silbersalz $C^5O^3H^3Ag + H^2O$ oder (Formel)^n.

2 g Kaliumsalz werden in 300 ccm Wasser gelöst und zur filtrirten Lösung eine Lösung von 2,5 Silber in 300 ccm Wasser gegeben. Bei dieser starken Verdünnung scheidet sich das Silbersalz erst nach längerem Stehen krystallinisch ab und kann dann so besser ausgewaschen werden. Nach 24 Stunden ist der ganze Becherinhalt zu einer Gallerte des Silbersalzes erstarrt, die aus lauter feinen Nädelchen besteht. Dieselben haben in durchfallendem Lichte eine graue Farbe.

Das Salz wird abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen. So stellt es ein schwarzgraues Pulver dar, das sich in in heissem Wasser sehr schwer mit violetter Farbe löst.

Sonst ist es sehr beständig, beim Erhitzen verpufft es schwach bei circa 130—140 °.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

I. 0,2358 Substanz gaben 0,2153 CO^2 und 0,052 H^2O

II. 0,3301 gaben beim Erhitzen 0,1504 Ag.

Berechnet für $C^5O^3H^3Ag.H^2O$:	Gefunden: I.	II.
C = 25,32 %	24,90	—
H = 2,11 %	2,45	—
Ag = 45,57 %	—	45,56.

0,9888 Substanz verloren, bei 90 ° längere Zeit getrocknet, 0,0718 H^2O.

Berechnet:	Gefunden:
H^2O = 7,59 %	7,26 %.

Von diesem getrockneten Salze gaben:

I. 0,3095 Substanz 0,1521 Ag

II. 0,0867 Substanz 0,0427 Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 49,31 %	I. 49,14 II. 49,25.

Über Schwefelsäure im Vakuum verliert das Silbersalz nur die Häfte seines Krystallwassers:

0,5783 Substanz verloren 0,0190 H^2O.

Berechnet:	Gefunden:
H^2O = 3,8 %	3,28 %.

0,2005 Substanz, über H^2SO^4 getrocknet, gaben 0,0947 Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 47,37 %	47,23 %.

Oxim der Verbindung $C^5O^3H^4$ oder $(C^5O^3H^4)^n$.

5 g Kaliumsalz (1 Mol.) wurden in 20 g Wasser gelöst und mit einer konzentrirten Lösung von zwei Teilen salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) versetzt. Hierbei färbt sich die Lösung allmälig weinrot und nach einiger Zeit scheidet sich das Oxim in käsigen, gelblichweissen Flocken aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt unter Zuhilfenahme von Tierkohle. Auf diese Weise wurde das Oxim in centimeterlangen, hellgelben, biegsamen Nadeln erhalten, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1187 Substanz gaben 6,8 ccm N bei 17° und 712 mm

II. 0,282 Substanz gaben 16,2 ccm N bei 17° und 714 mm

III. 0,1109 gaben 0,2055 CO^2 und 0,0667 H^2O

IV. 0,1652 gaben 0,3054 CO^2 und 0,0885 H^2O

V. 0,1601 gaben 0,294 CO^2 und 0,0734 H^2O.

Berechnet für $C^{10}H^9O^6N$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C = 50,21 %	—	—	50,53	50,41	50,08
H = 3,76 %	—	—	6,68	5,95	5,09
N = 5,86 %	6,20	6,26	—	—	—

Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt scheinen auf ein Monoxim hinzuweisen $C^{10}O^5H^8(NOH)$; andererseits deutet der Wasserstoffgehalt entschieden auf eine wasserstoffreichere Verbindung, die vielleicht durch die reduzirende Wirkung des Hydroxylamins aus dem zunächst gebildeten Oxim entstanden ist. Die sichere Aufstellung einer Formel muss also weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Rud. Bechtold & Comp., Wiesbaden.